

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009487

International filing date: 18 May 2005 (18.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-148760  
Filing date: 19 May 2004 (19.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 1 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 4 8 7 6 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 4 8 7 6 0

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P048563
【提出日】	平成16年 5月19日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B41C 1/055 501 G03F 7/00 503
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	因埜 紀文
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	堀田 吉則
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100105647
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小栗 昌平
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100105474
【弁理士】	
【氏名又は名称】	本多 弘徳
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108589
【弁理士】	
【氏名又は名称】	市川 利光
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115107
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高松 猛
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090343
【弁理士】	
【氏名又は名称】	濱田 百合子
【電話番号】	03-5561-3990
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	092740
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

**【書類名】 特許請求の範囲**

**【請求項 1】**

マイクロポアが封孔された陽極酸化皮膜を表面とする支持体上に、（A）重合開始剤および（B）重合性化合物を含有し、波長 250 nm～420 nm の範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を、250 nm～420 nm の範囲に発振波長を有するレーザー光を用いて、1 画素描画時間が 1 ミリ秒以下で画像様に露光する平版印刷版の画像記録方法。

**【請求項 2】**

上記レーザー光波長が 405 nm、375 nm、365 nm、355 nm および 266 nm から選ばれるいずれかの波長であることを特徴とする請求項 1 記載の画像記録方法。

**【請求項 3】**

DMD または GLV 変調素子と波長 405 nm または 375 nm 半導体レーザーとからなる光学系を用いて露光することを特徴とする請求項 1 記載の画像記録方法。

**【請求項 4】**

レーザー光波長が 365 nm、355 nm および 266 nm から選ばれるいずれかの波長であり、インナードラム方式で露光することを特徴とする請求項 1 記載の画像記録方法。

**【請求項 5】**

請求項 1～4 のいずれかに記載の画像記録方法によって得られた露光済み平版印刷版原版に、現像液による現像を施すか、または該平版印刷版原版に油性インキおよび／または水性成分を供給して行う機上現像を施したのち、印刷することを含む平版印刷方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷分野における画像記録方法および平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、平版印刷分野では、リスフィルムを介することなく直接平版印刷版原版に、コンピュータ等のデジタルデータに基づいてレーザー露光して製版するコンピュータ・トゥ・プレート技術が開発され、それに用いる高感度レーザー記録方式の平版印刷版が開発されてきた。

【0003】

しかしながら、従来の高感度レーザー記録方式平版印刷版は、市場で最も一般的に用いられているAr（488、514、5nm）やFD-YAG（532nm）レーザーインナードラム型プレートセッターで露光するとカブリを生じやすいという問題があった。すなわち、例えば感材としてネガ型の版を使用した場合、「版の片側に全面ベタのような画像を露光すると、その反対側（光源に対して反対側を180°とすると140～220°程度）に、薄く現像不良ぎみのカブリが生じたり、網点が太ったりする不具合が生じる」という問題があり、改良が望まれていた。

【0004】

また、ArレーザーやFD-YAGレーザー対応の従来のレーザー製版用途の高感度印刷版は、段ボール包装から版を取り出したり、プレートセッターのカセットに装填したり、時には手でプレートセッターに版を挿入する事があり、その場合すべて暗い赤灯下で作業しなければならず作業性が著しく悪かった。それに比べ通常のアゾ型印刷版は、黄灯下またはUVカット白色灯下で取り扱え作業性が良く、高感度レーザー記録平版印刷版に対しセーフライト適性の向上は作業性の観点より市場からの大きな要求であった。

【0005】

これに対して、特許文献1には、少なくとも順次（A）アルミニウム支持体、（B）レーザー感光性記録層からなる平版印刷版を、紫外から可視光領域（360～450nm）の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法が記載されている。また、この製版方法によれば、黄灯下での取り扱いが可能であり、インナードラム型プレートセッターによる露光においても、カブリが発生しないことが記載されている。

【0006】

一方、従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、画像記録層の不要部分を現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、近年、このような付加的に行われる湿式処理を不要化または簡易化することが課題の一つに挙げられている。

これに應える簡易な製版方法の一つとして、例えば、印刷インキおよび／または湿し水に溶解または分散できる画像記録層を有する平版印刷版原版を用いて、印刷機に装着された露光済みの版に印刷インキおよび／または湿し水を供給して画像記録層の未露光部を除去し平版印刷版を得る機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

【0007】

しかしながら、このような現像液による現像処理が不要な無処理刷版に紫外から可視領域の光を利用する画像記録方式を用いた場合は、画像記録層が定着せず、露光後も室内光に対して感光性を有するため、平版印刷版原版を包装から出した後、機上現像が完了するまでの間、完全に遮光状態にするか、セーフライトの環境下での取り扱いが必要であった。そうでない場合、例えば露光後、自灯下で取り扱うと、画像記録層の不要部分がかぶりを生じて残膜してしまうため、印刷汚れの原因となる。従って、従来はセーフライトを必要としない印刷機作業までセーフライトの環境下にする必要があり、色調整などの印刷作業に支障があった。そのため、白灯下で作業できる無処理刷版システムが要望されている。

。 【特許文献1】特開2000-35673号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記要望に応えるものである。すなわち、本発明の目的は、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性を有する高画質が得られる画像記録方法および平版印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

1. マイクロポアが封孔された陽極酸化皮膜を表面とする支持体上に、(A)重合開始剤および(B)重合性化合物を含有含有し、波長250nm～420nmの範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を250nm～420nmの範囲に発振波長を有するレーザー光を用いて、1画素描画時間が1ミリ秒以下で画像様に露光する平版印刷版の画像記録方法。

【0010】

2. 上記レーザー光波長が405nm、375nm、365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長であることを特徴とする前記1記載の画像記録方法。

【0011】

3. DMDまたはGLV変調素子と波長405nmまたは375nm半導体レーザーとからなる光学系を用いて露光することを特徴とする前記1記載の画像記録方法。

【0012】

4. レーザー光波長が365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長であり、インナードラム方式で露光することを特徴とする前記1記載の画像記録方法。

【0013】

5. 前記1～4のいずれかに記載の画像記録方法によって得られた露光済み平版印刷版原版に、現像液による現像を施すか、または該平版印刷版原版に油性インキおよび／または水性成分を供給して行う機上現像を施したのち、印刷することを含む平版印刷方法。

【0014】

本発明の作用機構は明確ではないが、次のように推定される。すなわち、従来画像記録に用いられる光源は、Ar(488、514.5nm)やFD-YAG(532nm)レーザー、メタルハライドランプなどで、300～500nmの範囲の光で画像様露光するため、平版印刷版原版はその範囲に感光性を有しており、可視領域に主な発光帯を有する室内光との重なりが大きく、また、光照射強度が低照度から中照度と、室内光と同程度の光強度で露光するため、同様に反応してしまい、室内光に対する不要な画像形成が問題となっていた。

【0015】

これに対し、感光波長の吸収極大を短波長側へシフトさせることにより、室内光に用いられる白色蛍光灯の発光スペクトルとの重なりが小さくなり、記録材料の画像形成感度が十分高い場合でも、白色蛍光灯の照射によって画像形成しないことが可能となる(図1および図2)。すなわち、波長領域を250nm～420nmにすることにより、室内光との重なりを最小限に抑えることができ、室内光の照射による不要な画像形成を抑制することが可能となる。

【0016】

また、ラジカル重合型版材を露光記録する場合、膜形成に必要な光パワーは膜内に流入する酸素量の速度によって大きく変わる。これを現象論的に表現すると、以下のようになる。

一般に、発生するラジカル量Nは照射する露光エネルギーJに比例する。

$$J = c_1 \cdot N \quad (c_1 \text{は比例定数})$$

照射光により発生したラジカルは膜内に流入する酸素によって捕捉される。この捕捉量  $N_0$  は、単位時間当たりの流入酸素量  $q$  と露光開始からの経過時間  $t$  に比例する。

$$N_0 = c_2 \cdot q \cdot t \quad (c_2 \text{は比例定数})$$

これから、ラジカルが発生しても重合に関与しない露光エネルギー  $J_0$  は次のように表される。

$$J_0 = c_1 \cdot c_2 \cdot q \cdot t$$

従って、画像形成に必要な露光エネルギー  $J$  は、 $J_0$  よりも高い照射エネルギーが必要となる。

#### 【0017】

一方、短時間露光した場合に生じたラジカル量が、流入する酸素量よりも大量にあれば重合が短時間で完了しやすくなるため、流入する酸素量に無関係に照射エネルギー  $J_{th}$  は決まることとなる。

この関係を、横軸を照射にかける時間  $t$  (sec)、縦軸を照射エネルギー  $J$  として模式的に表すと図3のような関係となる。従って、従来のような分オーダーでの面露光の場合には、高い照射エネルギーが必要である。これに対し、 $J_{th}$  の時間領域で照射できれば低い照射エネルギーで画像形成することが可能となる。

本発明では、ラジカル重合型版材料に対して、照射時間領域が1ミリ秒 (msec) 以下で、かつ、ラジカル発生量が十分大きく、重合速度が大きくなる露光条件 (例えば、高出力UVレーザーによる高照度露光) または材料とを組み合わせた場合に、上記  $J_{th}$  となる領域があることを見出した。

従って、版に画像形成する上で1画素の照射時間を1ミリ秒以下にすることで、所望の画像形成にかける照射エネルギーを低減することが可能となり、しかも数分以上低照度で照明される明室 (白灯下) でのかぶりも高い照射エネルギーがないと生じないため、良好な白灯安全性が得られる。

さらに、マイクロポアが封孔された陽極酸化皮膜を表面とする支持体を用いることにより、マイクロポア中に画像記録層成分が入り込むことが防止され、機上現像性が向上するので、白灯安全性が一層向上すると推定される。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明によれば、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性を有する高画質が得られる画像記録方法および平版印刷方法を提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

以下に、本発明の画像記録方法に関わる露光方法、平版印刷方法およびそれらに用いる平版印刷版原版について順次詳細に説明する。

#### 【0020】

#### 〔露光方法〕

本発明による平版印刷版原版の走査露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。本発明で用いる光源の波長は250nm～400nmであり、具体的には、ガスレーザーとして、Arイオンレーザー (364nm、351nm、10mW～1W)、Krイオンレーザー (356nm、351nm、10mW～1W)、He-Cdレーザー (325nm、1mW～100mW)、固体レーザーとして、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064nm発振モードロック固体レーザーの4倍波 (266nm、20～100mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ (380nm～400nm、5mW～100mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ (300nm～350nm、5mW～100mW)、AlGaInN (350nm～470nm、5mW～100mW)、その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー (337nm、パルス0.1～10mJ)、XeF (351nm、パルス10～250mJ)、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064nm発振モードロック固体レーザーの3倍波



(355 nm、1～4 W)、などを挙げることができる。

#### 【0021】

特に、この中で好適なレーザーは、重合速度を高速化できる高照度短時間露光が可能な観点および、コスト面で、AlGaInN半導体レーザー（市販InGaN系半導体レーザー375 nmまたは405 nm、5～100 mW）、生産性の面で高出力な355 nmレーザー、波長適性の面で、最も白色蛍光灯の発光スペクトル重なりが小さく、高感度化可能な266 nmレーザーである。

#### 【0022】

また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構としてインナードラム（内面ドラム）方式、アウトードラム（外面ドラム方式）、フラットベッド方式があり、品質、コスト面からはインナードラム方式が好適であり、生産性の面からは外面ドラム方式が好適である。

#### 【0023】

図4に、本発明の一実施態様である円筒内面走査型光ビーム走査装置を示す概念図を示す。この図において1は光ビーム出力手段としてのUVレーザーである。

#### 【0024】

UVレーザービームL<sub>0</sub>は、電気光学変調素子2により、画像信号に応じて強度変調され、さらにビームエキスパンドを構成するレンズL<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>においてビーム径の拡大・変更が行われる。このビームL<sub>0</sub>は、ハーフミラー3、ミラー4によりドラム（円筒）Dの中心軸に沿ってドラムD内に導かれる。ドラムDの中心軸上には、走査光学系を形成する集光レンズL<sub>3</sub>およびスピナーSPが設けられている。

#### 【0025】

このスピナーSPは中心軸（回転軸）に対して約45°の反射面を持ち、モータにより高速回転される。なおこのモータにはロータリーエンコーダENが取付けられ、スピナーSPの回転角（ $\theta = \omega t$ ）が検出される。すなわち所定回転角ごとに出力されるパルス信号pと、1回転の基準位置を示す基準位置信号p<sub>0</sub>とが出力される。このスピナーSPに導かれるビームは、回転軸上にあるビームエキスパンドEXおよび集光レンズL<sub>3</sub>を通して、ドラムDの内周面あるいは記録シートSに合焦する。

#### 【0026】

なお変調されたレーザービームの光パワーは、ハーフミラー3で分岐されたレーザー光を光検出器5にて測定することにより、校正することができる。

#### 【0027】

画像記録装置では、スピナーにより集光ビームを高速に走査させながら、図示していない移動手段により、集光レンズL<sub>3</sub>およびスピナーSPをドラムの中心軸に沿って、副走査方向に一定速度で移動させることによって、ドラムDの内周面上に装着された記録媒体が、UVレーザー1から射出される露光光により2次元的に走査露光されて画像データに応じた画像が記録される。

#### 【0028】

図5は、本発明の画像記録装置の一実施形態であるアウトードラム方式の構成概念図である。ここで、同図（a）および（b）は、それぞれ本実施形態の画像記録装置10の平面図および側面図を示す。画像記録装置10は、照明光源から射出された光を、空間光変調素子アレイにより画像データに応じて変調し、この変調された露光光を用いて、画像データに応じた画像を記録媒体上に記録するものであり、露光ヘッド12と、ドラム14とを備えている。

#### 【0029】

露光ヘッド12は、画像データに応じて変調された露光光を発生するものであり、照明光源であるブロードエリアアレイレーザダイオード（以下、BALDという）16と、シリンドリカルレンズ18と、コリメートレンズ20と、 $\lambda/2$ 板22と、空間光変調素子アレイである強誘電性液晶シャッターアレイ24と、 $\lambda/2$ 板26と、検光子28と、変倍結像光学系の2枚のレンズ30、32とを備えている。

#### 【0030】

また、照明光源としては、特開2003-158332で示されているような個別の半導体レーザチップを一行に並べたLDアレイでもよい。レーザアレイ16から射出されたレーザ光は、シリンドリカルレンズ18により、図5(b)中上下方向に収束され、続くコリメートレンズ20により、図5(a)中上下方向に平行光とされ、かつ図5(b)中上下方向に収束されて $\lambda/2$ 板22に入射される。

#### 【0031】

続いて、レーザ光は、 $\lambda/2$ 板22により、その進行方向に対して垂直な方向に光の偏光状態が $45^\circ$ 回転され、続く強誘電性液晶シャッターアレイ24により画像データに応じて変調される。この時、強誘電性液晶シャッターアレイ24を透過したレーザ光は、強誘電性液晶シャッターアレイ24により光の偏光状態が $90^\circ$ 回転され、さらに、 $\lambda/2$ 板26により光の偏光状態が $45^\circ$ 回転されて検光子28に入射される。

#### 【0032】

検光子28は、光の偏光状態が所定の角度に回転されたレーザ光のみを通過させ、これ以外のレーザ光を遮断する。検光子28を通過したレーザ光は、変倍結像光学系の2枚のレンズ30、32により、ドラム14上に装着された記録媒体上に所定の倍率で結像される。

#### 【0033】

露光ヘッド12は、記録媒体上への画像の記録時には、画像データに応じて変調された露光光を射出しながら、副走査方向（ドラム14の軸方向）へ所定の一定速度で移動される。

#### 【0034】

ドラム14は、記録媒体の支持台である。記録媒体上への画像の記録時には、記録媒体がドラム14の外周面上に装着され、ドラム14が所定の方向（主走査方向の反対方向）へ所定の一定速度で回転される。

#### 【0035】

画像記録装置10では、図示していないドラム14の回転手段により、ドラム14を主走査方向の反対方向へ所定の一定速度で回転させながら、同じく図示していない露光ヘッド12の移動手段により、露光ヘッド12を副走査方向に所定の一定速度で移動させることによって、ドラム14の外周面上に装着された記録媒体が、露光ヘッド12から射出される露光光により2次元的に走査露光されて画像データに応じた画像が記録される。

#### 【0036】

なお、SLMは強誘電性液晶シャッターアレイ24に限定されず、例えばGLV（グレーティングライトバルブ）、DMD（デジタルマイクロミラーデバイス）等のように、従来公知の透過型および反射型のSLMがいずれも利用可能である。また、ドラム14を用いることも限定されず、記録媒体の支持台として平板を用いてもよい。

#### 【0037】

また、図5に示す実施形態では、空間光変調素子アレイとして、線変調を行う強誘電性液晶シャッターアレイ24を用い、露光ヘッド12とドラム14とを相対的に移動させて、記録材料を2次元的に走査露光している。しかし、本発明はこれに限定されず、空間光変調素子アレイとして、例えば面変調が可能なものを用い、露光光を所定の倍率で拡大縮小して、記録材料を走査することなく一括面露光することも可能である。

#### 【0038】

アウトードラム方式としては、空間変調素子、例えばDMD変調素子やGLV変調素子などと375nmまたは405nm半導体レーザの組み合わせからなる光学系により、マルチチャンネルで露光する方式が、高生産性および低コスト化に有利であり好ましい。

また、365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長のレーザ光を用いるインナードラム方式は、高速露光および低コスト化に有利であり好ましい。

なお、DMD変調素子と用いる光学系については、特開2004-012899号公報に、またGLV変調素子と用いる光学系については、特開2000-168136号公報

、特開2001-162866号公報等に記載されている。

#### 【0039】

1画素描画時間は、酸素との競争反応を最小限に抑えるため、短いほど好ましいが、1ミリ秒以下が好ましく、より好ましくは500 $\mu$ 秒以下、最も好ましくは、100 $\mu$ 秒以下である。1ミリ秒より大きいと、酸素による重合阻害が大きくなり、画像形成が劣化する。

#### 【0040】

##### 〔平版印刷方法〕

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光した後、現像処理を施すか、または、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

#### 【0041】

##### ＜現像処理＞

現像液による現像処理を施す場合に使用される現像液としては、従来知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

#### 【0042】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ とアルカリ金属酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ の比率（一般に $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{M}_2\text{O}\}$ ）のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0～1.5（すなわち $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{Na}_2\text{O}\}$ が1.0～1.5であって、 $\text{SiO}_2$ の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、 $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{M}\}$ が0.5～0.75（すなわち $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{M}_2\text{O}\}$ が1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$ の濃度が1～4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液のpHとしては9～13.5の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～13の範囲である。現像液温度は15～40℃が好ましく、更に好ましくは20～35℃である。現像時間は5～60秒が好ましく、更に好ましくは7～40秒である。

#### 【0043】

更に、自動現像機を用いて、該感光性平版印刷版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の感光性平版印刷版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0～1.5（すなわち $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{Na}_2\text{O}\}$ が1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$ の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかも平版印刷版原版の処理量に応じて連続的または断続的に $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が0.5～1.5（すなわち $\{\text{SiO}_2\}/\{\text{Na}_2\text{O}\}$ が0.5～1.5）のケイ酸ナトリウム水溶液（補充液）を現

像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、 $(\text{SiO}_2)/(\text{M})$ が0.5~0.75（すなわち、 $(\text{SiO}_2)/(\text{M}_2\text{O})$ が1.0~1.5）であって、 $\text{SiO}_2$ の濃度が1~4質量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の $(\text{SiO}_2)/(\text{M})$ が0.25~0.75（すなわち $(\text{SiO}_2)/(\text{M}_2\text{O})$ が0.5~1.5）であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなる現像方法が好適に用いられる。

#### 【0044】

このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム（株）製）等が挙げられる。

#### 【0045】

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度、耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部までかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

#### 【0046】

##### <機上現像処理>

現像処理工程を経ることなく印刷する方法として具体的には、平版印刷版原版を露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上において露光し、そのまま印刷する方法等が挙げられる。

#### 【0047】

画像様に露光した平版印刷版原版の画像記録層は、露光部は重合硬化により不溶性となる。この露光済み平版印刷版原版に、湿式現像処理工程等の現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、未露光部においては、油性インキおよび／または水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の支持体表面が露出する。一方、露光部においては、重合硬化した画像記録層が残存して、親油性表面を有する油性インキ受容部（画像部）を形成する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0048】

##### 〔平版印刷版原版〕

本発明で用いる平版印刷版原版は、支持体上に、（A）重合開始剤、および（B）重合性化合物を含有する画像記録層を有し、波長250nm~420nmの範囲内に感光性を

有する。

以下、平版印刷版原版を構成する要素について説明する。

#### 【0049】

##### ＜(A)重合開始剤＞

本発明に用いられる重合開始剤は、光エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物であり、特に、重合開始剤単独または重合開始剤と後述の増感剤との組み合わせで、250nm～420nmの光を吸収してラジカルを発生する化合物である。このような光ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。

なお、白灯の発光スペクトル強度は400nm超の可視領域で強く、その領域に十分な感光性を有する重合開始剤では、白灯下でかぶりを生じやすくなるため、開始剤および増感剤の吸収極大は400nm以下にすることが好ましい。

#### 【0050】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

#### 【0051】

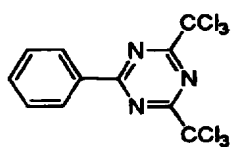
上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970) に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

#### 【0052】

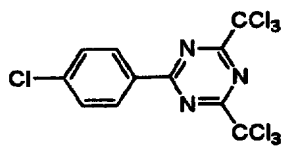
より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-{1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル}-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

#### 【0053】

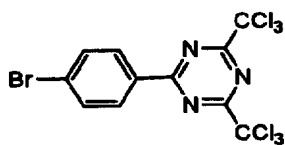
(I)-1



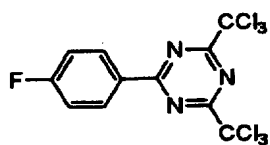
(I)-2



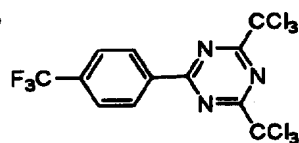
(I)-3



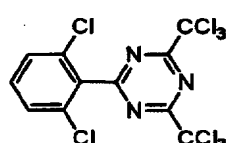
(I)-4



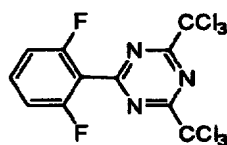
(I)-5



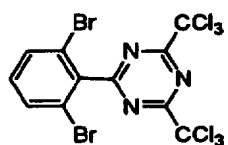
(I)-6



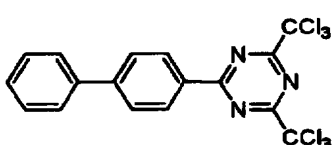
(I)-7



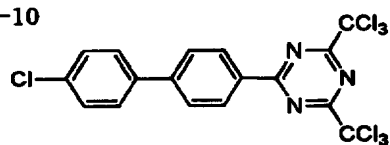
(I)-8



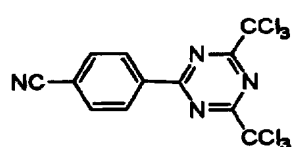
(I)-9



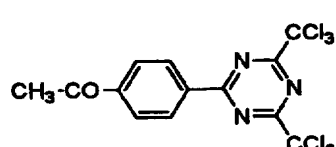
(I)-10



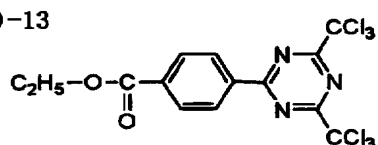
(I)-11



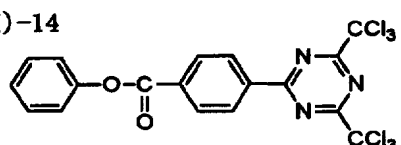
(I)-12



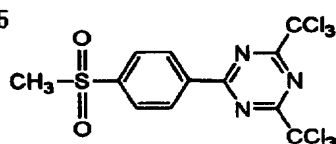
(I)-13



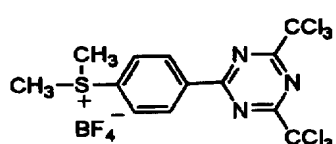
(I)-14



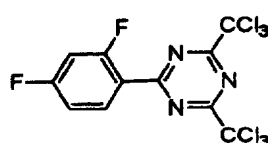
(I)-15



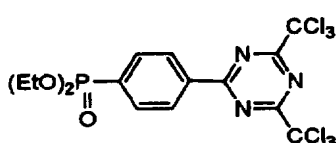
(I)-16



(I)-17

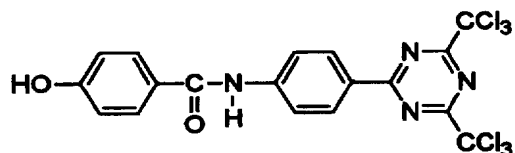


(I)-18

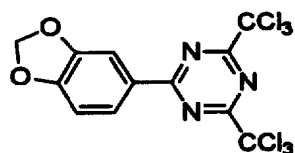


【化2】

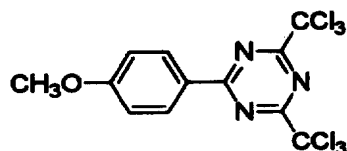
(I)-19



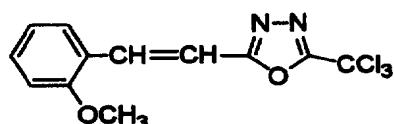
(I)-20



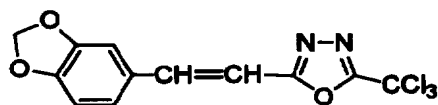
(I)-21



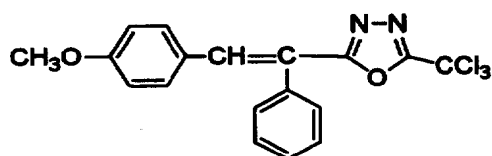
(I)-22



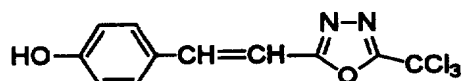
(I)-23



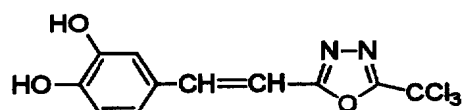
(I)-24



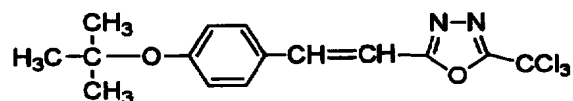
(I)-25



(I)-26



(I)-27



【 0 0 5 5 】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 $\alpha$ -ヒドトキシ-2-メチル

フェニルプロパノン、1-ヒドロキシー-1-メチルエチル- (p-イソプロピルフェニル) ケトン、1-ヒドロキシー-1- (p-tert-デシルフェニル) ケトン、2-メチル- (4'- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノー-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル- (p-ブチルフェニル) ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

#### 【0056】

上記アゾ系化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

#### 【0057】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサノール、2, 2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ブタン、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサノール、2, 5-オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

#### 【0058】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。



#### 【0059】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(オ,オ'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

#### 【0060】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

#### 【0061】

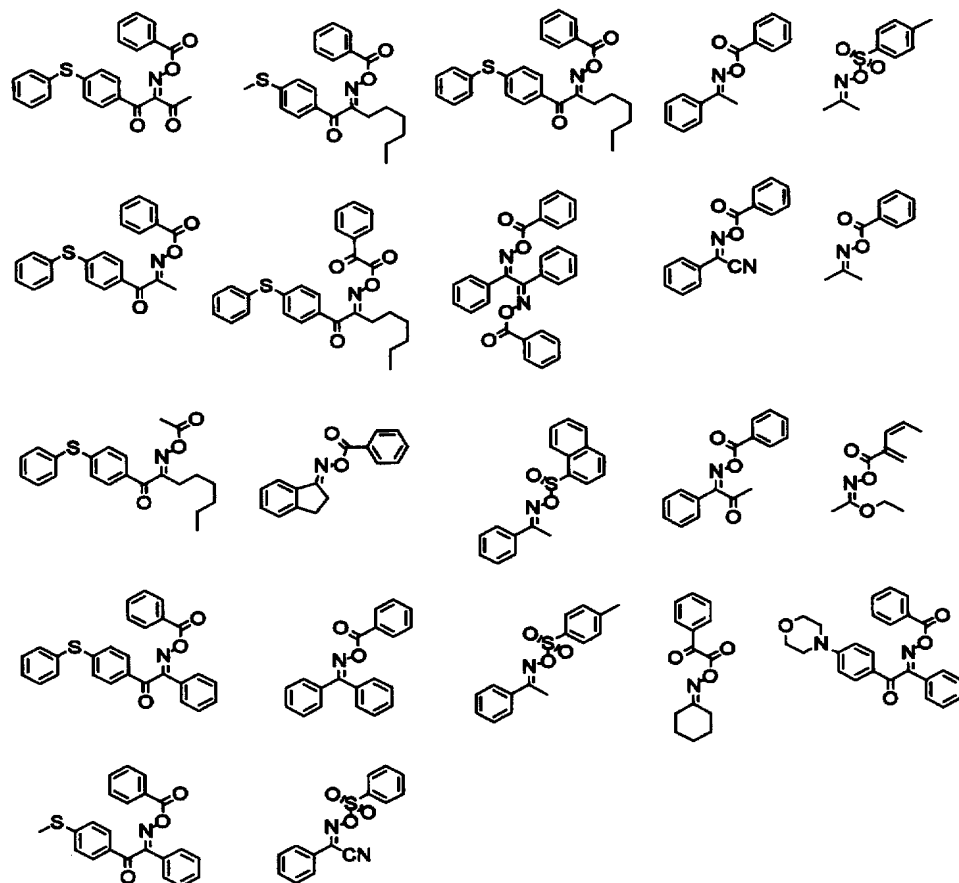
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

#### 【0062】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

#### 【0063】

【化 3】



【0064】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同第4, 069, 056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同第390, 214号、同第233, 567号、同第297, 443号、同第297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同第161, 811号、同第410, 201号、同第339, 049号、同第4, 760, 013号、同第4, 734, 444号、同第2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同第3, 604, 580号、同第3, 604, 581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

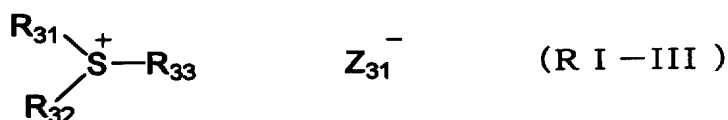
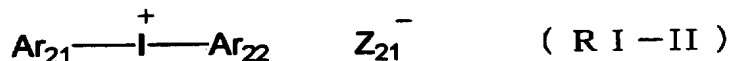
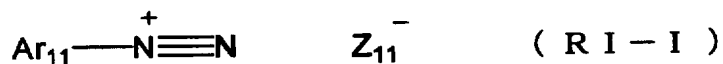
【0065】

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - I II) で表されるオニウム塩である。

【0066】

【化4】



【0067】

式 (R I - I) 中、 $\text{Ar}_{11}$  は置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 $\text{Z}_{11}^-$  は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0068】

式 (R I - II) 中、 $\text{Ar}_{21}$  および  $\text{Ar}_{22}$  は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 $\text{Z}_{21}^-$  は 1 価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

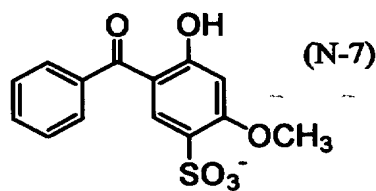
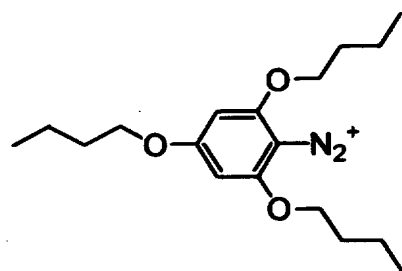
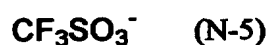
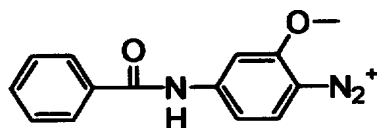
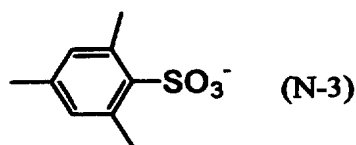
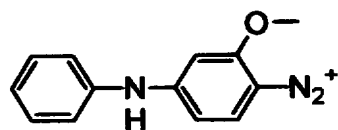
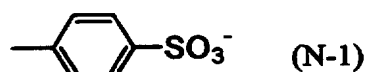
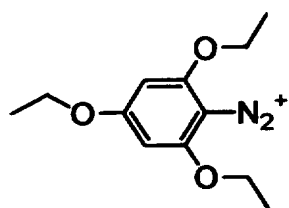
【0069】

式 (R I - III) 中、 $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$  および  $\text{R}_{33}$  は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のア

ルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。 $Z_{31}^-$ は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

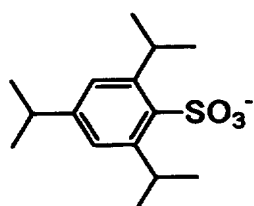
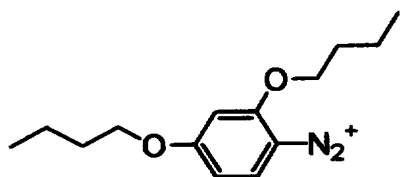
【0070】

【化5】

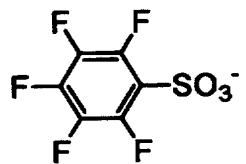


【0071】

【化 6】



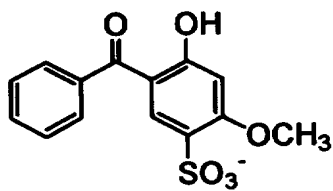
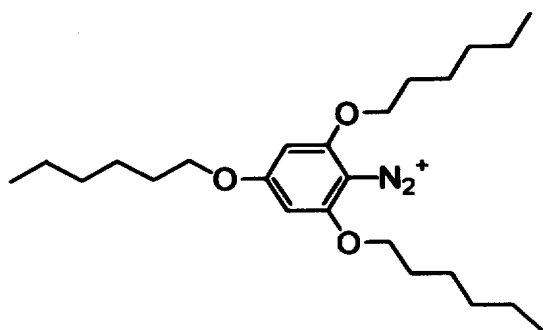
(N-9)



(N-10)



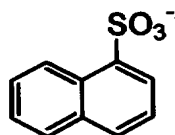
(N-11)



(N-12)

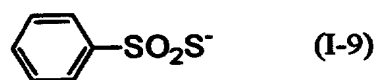
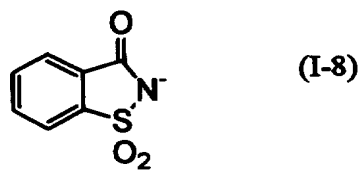
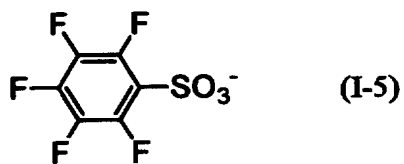
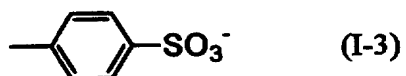
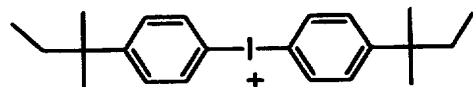
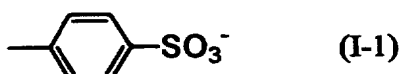
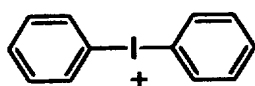


(N-13)

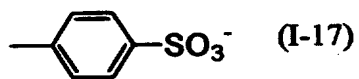
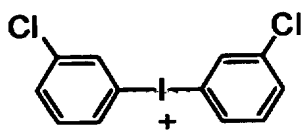
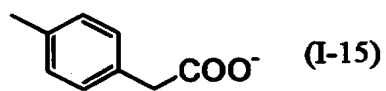
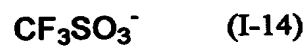
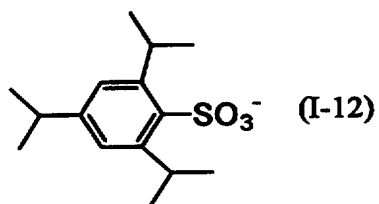
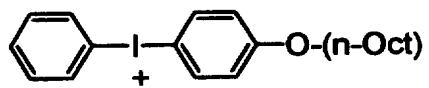
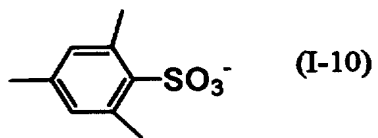
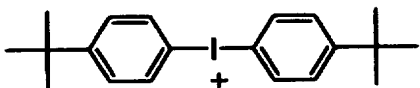


(N-14)

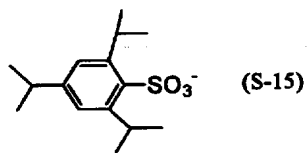
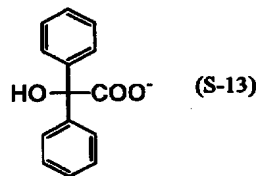
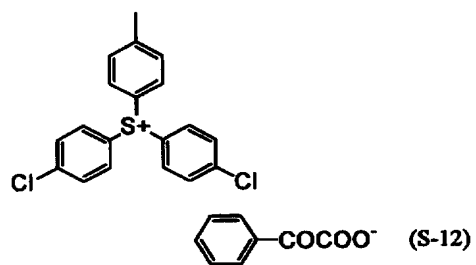
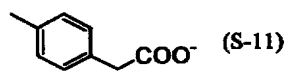
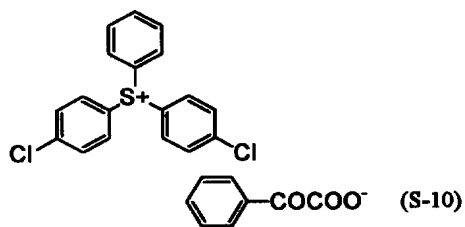
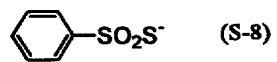
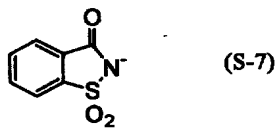
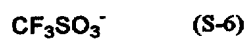
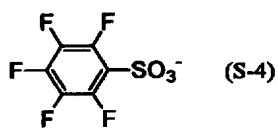
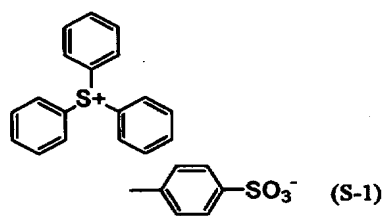
【 0 0 7 2 】



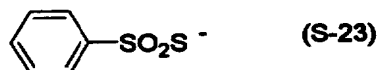
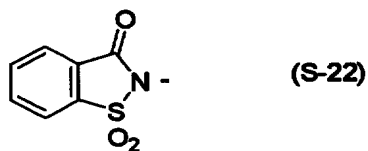
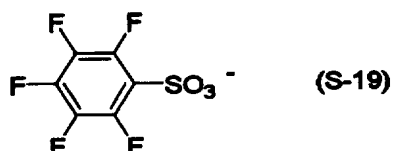
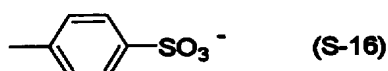
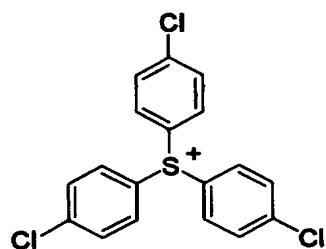
【化 8】



【 0 0 7 4 】







【 0 0 7 6 】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩が、短時間露光で大量にラジカルが発生する点でより好ましい。

【 0 0 7 7 】

さらに、これらのトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩系の重合開始剤は、増感剤と組み合わせて用いることが好ましい。増感剤と組み合わせて用いることにより、光重合速度を増大させることができる。

【 0 0 7 8 】

このような増感剤の具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アン

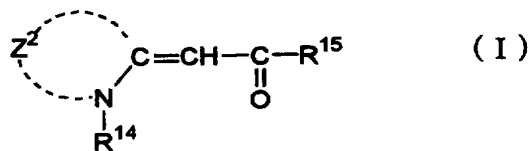
トロン、9，10-アントラキノン、2-エチル-9，10-アントラキノン、2-tert-ブチル-9，10-アントラキノン、2，6-ジクロロ-9，10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-（ジメチルアミノ）フェニルスチリルケトン、p-（ジメチルアミノ）フェニル p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（またはミヒラーケトン）、p-（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げることができる。

【0079】

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報に記載されている一般式（I）で表される化合物があげられる。

【0080】

【化11】



【0081】

式中、R<sup>14</sup>はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など）を表す。R<sup>15</sup>はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など）を表す。

【0082】

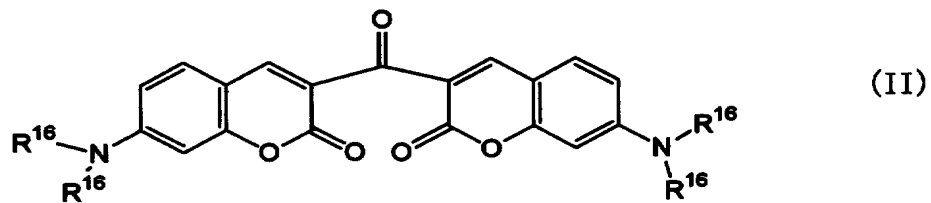
Z<sup>2</sup>は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類（ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど）、ナフトチアゾール類（α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど）、ベンゾセレナゾール類（ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど）、ナフトセレナゾール類（α-ナフトセレナゾール、β-ナフトセレナゾールなど）、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど）、ナフトオキサゾール類（α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど）を表す。

【0083】

一般式（I）で表される化合物の具体例としては、これらZ<sup>2</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。したがって、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式（II）で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

【0084】

【化 1 2】



【 0 0 8 5 】

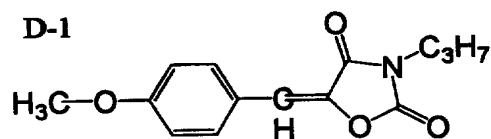
ここでR<sup>16</sup>はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。

【 0 0 8 6 】

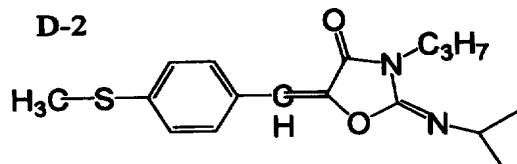
増感剤としてはまた、特開 2 0 0 0 - 1 4 7 7 6 3 号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。具体的には、下記化合物を挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

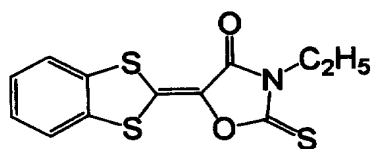
D-1



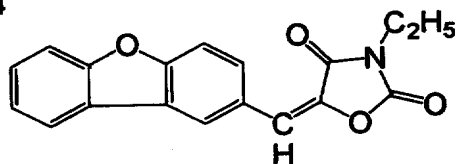
D-2



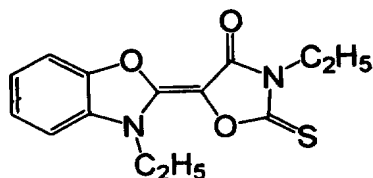
D-3



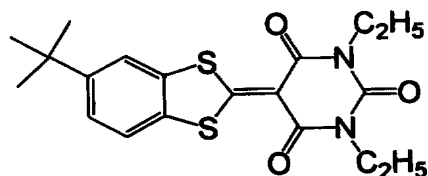
D-4



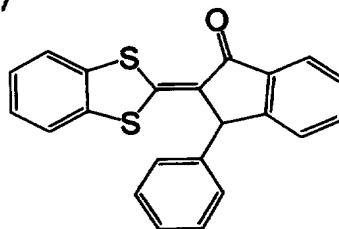
D-5



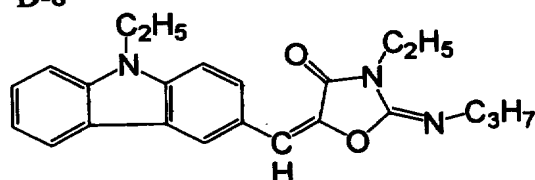
D-6



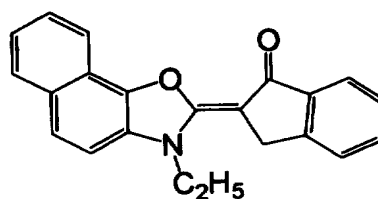
D-7



D-8



D-9



## 【 0 0 8 8 】

これらの重合開始剤および増感剤は、各々、画像記録層を構成する全固形分に対し 0.1～50 質量%が好ましく、より好ましくは 0.5～30 質量%、特に好ましくは 0.8～20 質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。

## 【 0 0 8 9 】

## &lt; (B) 重合性化合物 &gt;

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体およびオリゴマー、ま

たはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0090】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

#### 【0091】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

#### 【0092】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エス

テルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

#### 【0093】

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

#### 【0094】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

#### 【0095】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(III)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

#### 【0096】



(ただし、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

#### 【0097】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

#### 【0098】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0099】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタク

リル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板や後述の保護層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

#### 【0100】

重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲内で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

#### 【0101】

##### <バインダーポリマー>

本発明では、画像記録層の膜強度や皮膜性の向上、および機上現像性の向上のために、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン等が挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COORまたは-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

#### 【0102】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$  および  $-(CH_2CH_2O)_2-X$  (式中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  とは互いに結合して環を形成してもよい。 $n$  は、1～10の整数を表す。 $X$  は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$  (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$  および  $-CH_2CH_2O-X$  (式中、 $X$  はジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$  (式中、 $Y$  はシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$  が挙げられる。

### 【0103】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

### 【0104】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1 g当たり、好ましくは0.1～10.0 mmol、より好ましくは1.0～7.0 mmol、最も好ましくは2.0～5.5 mmolである。この範囲内で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

### 【0105】

また、画像記録層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび／又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

### 【0106】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

### 【0107】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

### 【0108】

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10であるのが好ましい。

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

### 【0109】



バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

#### 【0110】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10～90質量%であるのが好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～70質量%がさらに好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、(B)重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9～7/3となる量で用いるのが好ましい。

#### 【0111】

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、さらに、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

#### 【0112】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0113】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

#### 【0114】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリン

ナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

#### 【0115】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

#### 【0116】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

#### 【0117】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

#### 【0118】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

#### 【0119】

＜着色剤＞

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

#### 【0120】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

#### 【0121】

##### <焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0122】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH【保土ヶ谷化学(株)製】、オイルブルー#603【オリエント化学工業(株)製】、オイルピンク#312【オリエント化学工業(株)製】、オイルレッド5B【オリエント化学工業(株)製】、オイルスカレット#308【オリエント化学工業(株)製】、オイルレッドOG【オリエント化学工業(株)製】、オイルレッドRR【オリエント化学工業(株)製】、オイルグリーン#502【オリエント化学工業(株)製】、スピロンレッドBEHスペシャル【保土ヶ谷化学工業(株)製】、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- $\beta$ -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

#### 【0123】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレトラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメ

チルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

#### 【0124】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~15質量%の割合である。

#### 【0125】

##### <重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中においてラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01~約5質量%であるのが好ましい。

#### 【0126】

##### <高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1~約10質量%であるのが好ましい。

#### 【0127】

##### <可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

#### 【0128】

##### <無機微粒子>

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上および非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

無機微粒子は、平均粒径が5nm~10μmであるのが好ましく、0.5~3μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層

の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0129】

##### <低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ペンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

#### 【0130】

##### <画像記録層の形成>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。マイクロカプセル型画像記録層において、内包される成分は任意の比率で、一部をマイクロカプセルに内包させ、残りをマイクロカプセル外に含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

#### 【0131】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号の明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号の明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の公報にみられるモノマー重合による*in situ*法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0132】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれら

の混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記のバインダーポリマーに導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

#### 【0133】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

#### 【0134】

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

#### 【0135】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

#### 【0136】

##### <支持体>

本発明の支持体は、マイクロポアが封孔された陽極酸化皮膜を表面とする支持体である。具体例としては、金属板、金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルムなどが挙げられる。好ましい支持体としては、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が挙げられる。

#### 【0137】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

#### 【0138】

支持体の厚さは $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ であるのが好ましく、 $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であるのがより好ましい。

#### 【0139】

アルミニウム板を陽極酸化処理するに前に、表面粗面化処理を施すのが好ましい。表面粗面化処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

#### 【0140】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸などの酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

#### 【0141】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

#### 【0142】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1～80質量%溶液、液温5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

#### 【0143】

本発明で用いられる支持体は、上記の陽極酸化皮膜のマイクロポアを封孔される。本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

#### 【0144】

＜無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理＞

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。中でも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

#### 【0145】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0146】

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、更に、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性および耐汚れ性を向上させることができる。

#### 【0147】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタンゲステン酸、リンタンゲステン酸アンモニウム、リンタンゲステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

#### 【0148】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性および耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0149】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、 $1/200 \sim 10/1$ であるのが好ましく、 $1/30 \sim 2/1$ であるのがより好ましい。

また、水溶液の温度は、20℃以上であるのが好ましく、40℃以上であるのがより好ましく、また、100℃以下であるのが好ましく、80℃以下であるのがより好ましい。

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0150】

##### <水蒸気による封孔処理>

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧または常圧の水蒸気を連続的にまたは非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、80℃以上であるのが好ましく、95℃以上であるのがより好ましく、また、105℃以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧-50mmAq)から(大気圧+300mmAq)までの範囲( $1.008 \times 10^5 \sim 1.043 \times 10^5$  Pa)であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0151】

##### <熱水による封孔処理>

水蒸気による封孔処理は、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。



熱水は、無機塩（例えば、リン酸塩）または有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上であるのが好ましく、 $95^{\circ}\text{C}$ 以上であるのがより好ましく、また、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが好ましい。

また、熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0152】

本発明においては、上記封孔に先立って、特開2001-322365号公報に記載のごとき陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理を行うこともできる。また、封孔後、表面親水化処理を行うこともできる。

#### 【0153】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウムなどの水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが挙げられる。

#### 【0154】

本発明の支持体は、中心線平均粗さが $0.10\sim 1.2\mu\text{m}$ であるのが好ましい。この範囲で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

#### 【0155】

##### <下塗り層>

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、画像記録層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着性を強化し、また、未露光部においては、画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。また、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基とを有する化合物も好ましい。さらにこの化合物にエチレンオキシ基などの親水性付与基を加えた化合物も好適である。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ であるのが好ましく、 $1\sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ であるのがより好ましい。

#### 【0156】

##### <バックコート層>

支持体に表面処理を施した後または下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

#### 【0157】

##### <保護層>

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、露光による画像形成は酸素の影響を受けにくい態様となっているため、酸素遮断を目的とする保護層は

必ずしも必要ではないが、画像記録層における傷等の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止や、画像強度をより高めるための酸素遮断のために、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。したがって、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

#### 【0158】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲内のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

#### 【0159】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時における不要な重合反応および画像露光時における不要なカブリや画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなり過ぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$  (cc/m<sup>2</sup>・day)であることが好ましい。

#### 【0160】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

#### 【0161】

また、保護層の画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。すなわち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがあ

る。

#### 【0162】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

#### 【0163】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる光の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

#### 【0164】

保護層の膜厚は、0.1～5  $\mu\text{m}$ が適当であり、特に0.2～2  $\mu\text{m}$ が好適である。

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

#### 【実施例】

#### 【0165】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0166】

##### 1. 支持体の作製

#### 【0167】

##### <支持体A>

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25  $\mu\text{m}$ のパミュー水懸濁液（比重1.1  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3  $\text{g}/\text{m}^2$ であった。

#### 【0168】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30  $\text{A}/\text{dm}^2$ 、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175  $\text{C}/\text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0169】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50  $\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15  $\text{A}/\text{dm}^2$ で2.5  $\text{g}/\text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体Aを得た。

#### 【0170】

##### <支持体B>

上記支持体Aと同様に陽極酸化皮膜まで設けた支持体をフッ化ジルコン酸ナトリウム0.1質量%、リン酸ニ水素ナトリウム1質量%を含むpH3.7の75℃に加熱した溶液に10秒間浸漬して、封孔処理し、水洗、乾燥して支持体Bを得た。

【0171】

<支持体C>

上記支持体Aと同様に陽極酸化皮膜まで設けた支持体を、水酸化ナトリウムの1質量%水溶液にて60℃で10秒間処理して陽極酸化皮膜のポアの拡大処理を行った。この処理により陽極酸化皮膜のポア径は20nmに拡大した。

上記ポアワイド処理を施した後、フッ化ジルコン酸ナトリウム0.1質量%、リン酸ニ水素ナトリウム1質量%を含むpH3.7の75℃に加熱した溶液に10秒間浸漬して、封孔処理し、水洗、乾燥して支持体Cを得た。

【0172】

<支持体D>

上記支持体Aと同様に陽極酸化皮膜まで設けた支持体を、100℃の飽和水蒸気雰囲気中に10秒間曝露して封孔処理を行い、乾燥をして支持体Dを得た。

【0173】

上記支持体A、B、C、Dについては、それぞれ珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。これら支持体の中心線平均粗さ(Ra)を直径2μmの針を用いて測定したところ、いずれも0.51μmであった。

【0174】

さらに、下記下塗り液(1)を乾燥塗布量が5mg/m<sup>2</sup>になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体(A)～(D)を作製した。

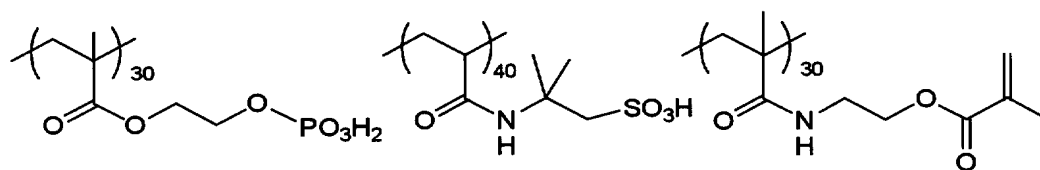
【0175】

下塗り液(1)

・下記の下塗り化合物(1)	0.017g
・メタノール	9.00g
・水	1.00g

【0176】

【化14】



下塗り化合物(1)

【0177】

## 2. 平版印刷版原版の作製

平版印刷版原版(1)(フォトポリマー版材)の作製

上記下塗りを施した支持体(B)上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)を乾燥塗布質量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、画像記録層を形成した。その上に下記組成よりなる保護層塗布液(1)を、乾燥塗布質量が2.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版(1)を得た。

【0178】

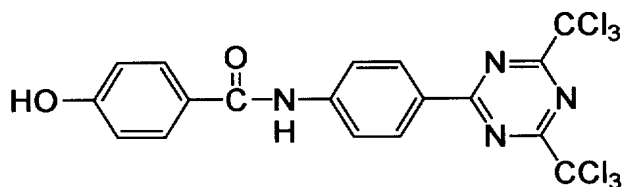
<画像記録層塗布液(1)>

・テトラメチロールメタンテトラアクリレート	20g
・下記バインダーポリマー(1)(平均分子量5万)	30g
・下記重合開始剤(1)	1g

・ $\varepsilon$ -フタロシアニン／バインダーポリマー（１）分散物	2 g
・ フッ素系ノニオン界面活性剤メガファックF 177 （大日本インキ化学工業（株）製）	0.5 g
・ クペロンAL（ニトロソ化合物、和光純薬工業（株）製）	0.2 g
・ メチルエチルケトン	200 g
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	200 g

【0179】

【化15】



重合開始剤（１）

【0180】

【化16】



バインダーポリマー（１）

【0181】

<保護層塗布液（１）>

・ ポリビニルアルコール（ケン化度95モル％、重合度800）	40 g
・ ポリビニルピロリドン（分子量5万）	5 g
・ ポリ（ビニルピロリドン／酢酸ビニル（1／1））分子量7万	5 g
・ 水	950 g

【0182】

平版印刷版原版（２）（機上現像版材）の作製

上記下塗りを施した支持体（B）上に、下記組成の画像記録層塗布液（２）をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m<sup>2</sup>の画像記録層を形成し、この上に上記の保護層塗布液（１）を、乾燥塗布質量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版（２）を得た。

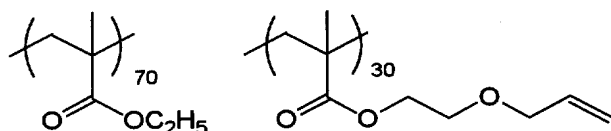
【0183】

<画像記録層塗布液（２）>

・ 上記重合開始剤（１）	0.2 g
・ 下記バインダーポリマー（２）（平均分子量8万）	6.0 g
・ 重合性化合物	12.4 g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート （東亜合成（株）製アロニックスM-315）	
・ ロイコクリスタルバイオレット	3.0 g
・ 熱重合禁止剤	0.1 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩	
・ テトラエチルアンモニウムクロリド	0.1 g
・ 下記のフッ素系界面活性剤（１）	0.1 g

【0184】

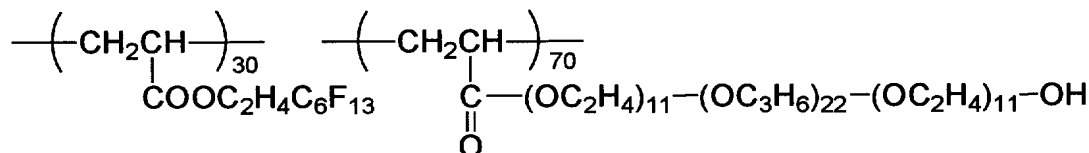
【化17】



バインダーポリマー (2)

【0185】

【化18】



フッ素系界面活性剤 (1)

【0186】

平版印刷版原版 (3) (マイクロカプセル型機上現像版材) の作製

上記画像記録層塗布液 (2) を下記組成の画像記録層塗布液 (3) に変更した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (3) を得た。

【0187】

<画像記録層塗布液 (3)>

・上記重合開始剤 (1)	0.2g
・上記バインダーポリマー (2) (平均分子量 8 万)	3.0g
・重合性化合物	6.2g
イソシアヌール酸 E O 変性 トリアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-315)	
・ロイコクリスタルバイオレット	3.0g
・熱重合禁止剤	0.1g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1g
・下記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	10.0g
・メチルエチルケトン	35.0g
・1-メトキシ-2-プロパノール	35.0g
・水	10.0g

【0188】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D-110N) 10g、イソシアヌール酸 E O 変性ジアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-215) 4.15g、およびバイオニン A-41C (竹本油脂 (株) 製) 0.1g を酢酸エチル 17g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液 (1) の固形分濃度を、20 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0.25μm であった。

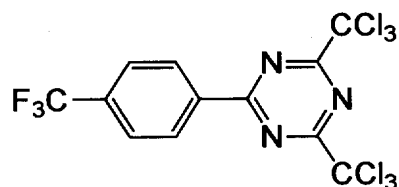
【0189】

平版印刷版原版（４）（機上現像版材、開始剤変更）の作製

平版印刷版原版（２）の作製に用いた重合開始剤（１）を下記重合開始剤（２）に変更した以外は、平版印刷版原版（２）の作製と同様にして、平版印刷版原版（４）を得た。

【0190】

【化19】



重合開始剤（２）

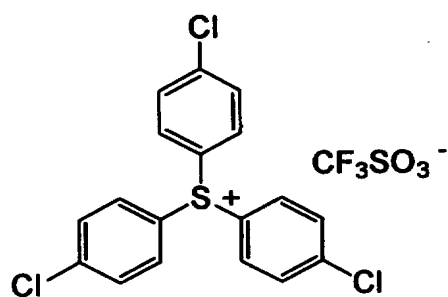
【0191】

平版印刷版原版（５）～（７）（機上現像版材、開始剤変更）の作製

画像記録層塗布液（２）の重合開始剤（１）を下記重合開始剤（３）および（４）に変更し、下記増感色素（１）０．５ｇを各々添加した以外は、平版印刷版原版（２）の作製と同様にして、平版印刷版原版（５）および（６）を得た。また、画像記録層塗布液（２）の重合開始剤（１）を下記重合開始剤（３）に変更し、さらに下記増感色素（２）を０．５ｇ添加した以外は、平版印刷版原版（２）の作製と同様にして、平版印刷版原版（７）を得た。

【0192】

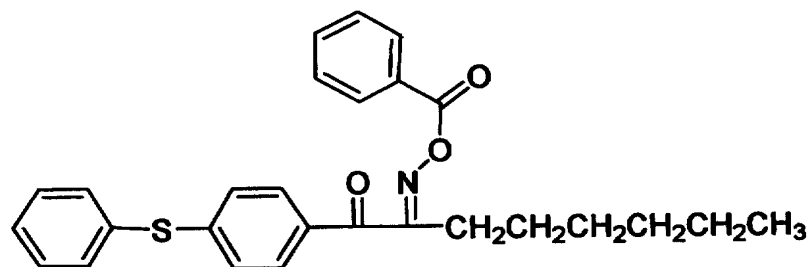
【化20】



重合開始剤（３）

【0193】

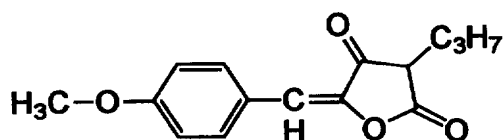
【化 2 1】



重合開始剤 (4)

【0 1 9 4】

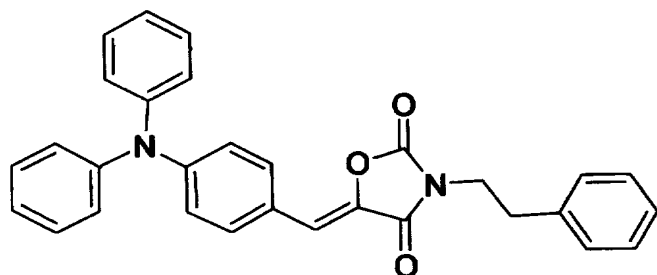
【化 2 2】



増感色素 (1)

【0 1 9 5】

【化 2 3】



増感色素 (2)

【0 1 9 6】

平版印刷版原版 (8) および (9) (保護層なし) の作製

上記平版印刷版原版 (1) および (2) の作製において、画像記録層の上に保護層を塗布する前の平版印刷版原版を、それぞれ平版印刷版原版 (8) および (9) とした。

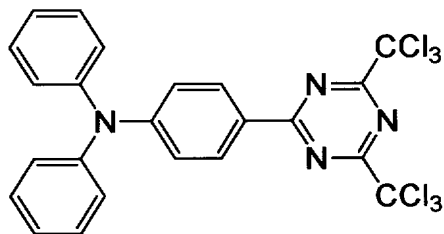
【0 1 9 7】

平版印刷版原版 (10) (比較例用) の作製

平版印刷版原版 (2) に用いた重合開始剤 (1) を下記重合開始剤 (5) ( $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ) に変更した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (10) を得た。

【0 1 9 8】





重合開始剤 (5)

## 【0199】

平版印刷版原版(11)(比較例用)及び(12)(13)(支持体変更)の作製

平版印刷版原版(2)に用いた支持体(B)を支持体(A)、(C)、(D)に変更した以外は、平版印刷版原版(2)の作製と同様にして、各々、平版印刷版原版(11)、(12)、(13)を得た。

## 【0200】

平版印刷版原版(14)(比較例用)及び(15)(16)(支持体変更)の作製

平版印刷版原版(6)に用いた支持体(B)を支持体(A)、(C)、(D)に変更した以外は、平版印刷版原版(6)の作製と同様にして、各々、平版印刷版原版(14)、(15)、(16)を得た。

## 【0201】

平版印刷版原版(17)(比較例用)及び(18)(19)(支持体変更)の作製

平版印刷版原版(7)に用いた支持体(B)を支持体(A)、(C)、(D)に変更した以外は、平版印刷版原版(7)の作製と同様にして、各々、平版印刷版原版(17)、(18)、(19)を得た。

## 【0202】

## 〔実施例1～18〕

上記のように作製した平版印刷版原版(1)～(9)、(12)、(13)、(15)、(16)、(18)、(19)を用いて、画像形成および印刷を行い、感度、細線再現性および白灯安全性について評価した。以下に、用いた露光方法、現像方法、印刷方法および評価方法を示す。また、表1に、各実施例で用いた平版印刷版原版、支持体、保護層の有無、用いた重合開始剤の吸収極大波長、光源、1画素描画時間および評価結果を示す。

## 【0203】

## 〔比較例1および2〕

1画素描画時間を表1記載のように変更した以外は、実施例2と同様にして露光および印刷評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0204】

## 〔比較例3〕

平版印刷版原版(10)を用いて、488nm Arレーザーに変更し、1画素描画時間を表1記載のように変更した以外は、実施例2と同様にして露光および印刷評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0205】

## 〔比較例4～6〕

平版印刷版原版(11)、(14)、(17)を用いた以外は、実施例2、6、7と同様にして露光および印刷を行った。結果を表1に示す。

## 【0206】

## (1) 露光方法

<実施例1～3および5～17、比較例1～2および4～6の場合>

平版印刷版原版を図6に示すDMD空間変調素子を用いた光学系からなる露光ヘッドを使用して、375nmまたは405nm（実施例7、14、15、比較例6）半導体レーザーにて、出力2mW、周長900mmの外周ドラム、ドラム回転数800rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。1画素描画時間は表1に示したとおりである。

#### 【0207】

＜実施例4および18、比較例3の場合＞

平版印刷版原版を図4に示すYAG発振モードロック固体レーザーの4倍波である266nm（実施例4）、355nm（実施例16）または488nm（比較例3）レーザー、出力100mW、スピンドルミラー30000rpm、インナードラム方式、解像度2400dpiの条件で露光した。1画素描画時間は表1に示したとおりである。

#### 【0208】

##### （2）現像処理

平版印刷版原版（1）および（8）の現像処理は、DP-4現像液（富士写真フィルム（株）製）を水で18倍に希釈した現像液に30℃で15秒間浸漬して行った。次にGU-7ガム液（富士写真フィルム（株）製）を水で2倍に希釈した液で版面を処理した。

平版印刷版原版（2）～（7）および（9）～（19）は、下記印刷方法に記載のとおり、露光済み原版を現像処理することなく機上現像を行った。

#### 【0209】

##### （3）印刷方法

平版印刷版原版（1）および（8）は現像処理を行った後に、ハイデルベルグ社製印刷機SORMに取り付け、湿し水（EU-3（富士写真フィルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

#### 【0210】

平版印刷版原版（2）～（7）、（9）～（19）は、得られた露光済み原版を現像処理することなく、各々、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け、湿し水（IF201（富士写真フィルム（株）製エッチ液）／水＝4／96（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を100枚行った。印刷機上で画像記録層の未露光部の除去が完了し、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られた。

#### 【0211】

##### （4）平版印刷版原版の評価

##### ＜感度＞

100枚印刷を行って、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて500枚の印刷を行った。合計600枚目の印刷物において、画像部のインキ濃度にムラがない最小露光量を感度として計測した。

#### 【0212】

##### ＜細線再現性＞

上記の感度評価で決定した露光量で露光した平版印刷版原版について、上述したように、100枚印刷して非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて500枚の印刷を行った。合計600枚目の印刷物の細線チャート（10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、60、80、100および200μmの細線を露光したチャート）を25倍のルーペで観察し、途切れることなくインキで再現された細線幅により、細線再現性を評価した。

#### 【0213】

##### ＜白灯安全性＞

露光されていない平版印刷版原版を、白色蛍光灯下に置き、平版印刷版原版の表面で400luxの光量になる条件下に設置し、曝光を行った。これら白灯下に曝した平版印刷版原版を、現像処理が必要なものは現像処理を行った後、上記同様、ハイデルベルグ社製

印刷機 S O R - M のシリンダーに取り付け、1 0 0 枚の印刷を行った後、インキ汚れが生じない白色蛍光灯下での曝光時間を計測した。この時間が長いほど、白灯安全性が良好であるといえる。

【 0 2 1 4 】

【表 1】

表 1

	平版 印刷 版原 版	支 持 体	保 護 層	光源	1 画素描 画時間	開始剤 吸収極大 $\lambda_{\max}$ [nm]	感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	細線 再現性 [ $\mu$ m]	白灯 安全性 [min]
実施例 1	(1)	B	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.05	10	180
実施例 2	(2)	B	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.08	12	200
実施例 3	(3)	B	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.10	12	200
実施例 4	(4)	B	あり	266nm レーザー	0.02 $\mu$ 秒	267	0.05	10	240
実施例 5	(5)	B	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.17	14	300
実施例 6	(6)	B	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.10	12	300
実施例 7	(7)	B	あり	405nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	405	0.20	14	240
実施例 8	(8)	B	なし	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.25	12	240
実施例 9	(9)	B	なし	375nm 半導体レーザー	100 $\mu$ 秒	360	0.15	12	320
実施例 10	(12)	C	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.10	14	240
実施例 11	(13)	D	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.06	10	180
実施例 12	(15)	C	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.12	14	300
実施例 13	(16)	D	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.09	12	240
実施例 14	(18)	C	あり	405nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	405	0.20	16	240
実施例 15	(19)	D	あり	405nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	405	0.15	12	200
実施例 16	(1)	B	あり	375nm 半導体レーザー	100 $\mu$ 秒	360	0.08	12	180
実施例 17	(2)	B	あり	375nm 半導体レーザー	1 $\mu$ 秒	360	0.10	12	200
実施例 18	(2)	B	あり	355nm レーザー	0.1 $\mu$ 秒	360	0.10	12	200
比較例 1	(2)	B	あり	375nm 半導体レーザー	2m 秒	360	1.00	20	200
比較例 2	(2)	B	あり	375nm 半導体レーザー	1 秒	360	1.50	40	200
比較例 3	(10)	B	あり	488nm レーザー	1 秒	510	20	40	5
比較例 4	(11)	A	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.09	12	90
比較例 5	(14)	A	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.10	12	90
比較例 6	(17)	A	あり	405nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	405	0.18	14	60

【 0 2 1 5 】

上記の結果から明らかなように、本発明の画像記録方法および平版印刷方法は、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性の高画質である。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 1 6 】

【図 1】白色蛍光灯を 2 時間照射した場合にカブリを生ずる記録材料の記録感度を示す図である。

【図 2】白色蛍光灯の発光分布を示す図である。

【図 3】照射時間に対する画像形成に必要な照射エネルギーを示す図である。

【図 4】本発明に用いられる円筒内面走査型光ビーム走査装置を示す概念図である。

【図 5】（a）および（b）は、それぞれ本発明に用いられるアウトードラム方式の画像記録装置の構成を表す一実施形態の平面図および側面図である。

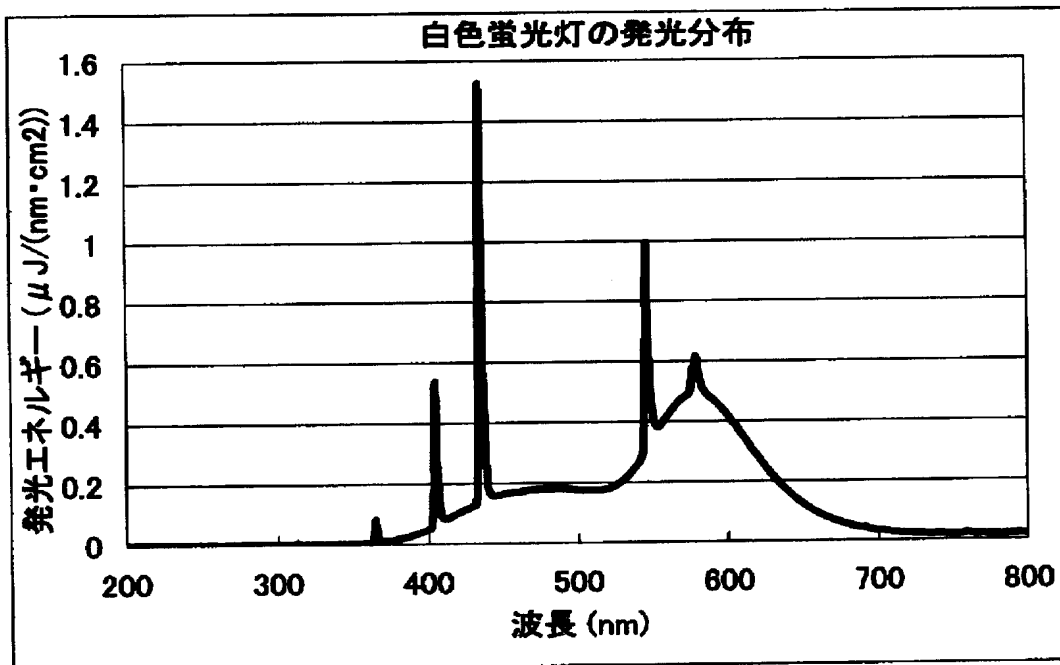
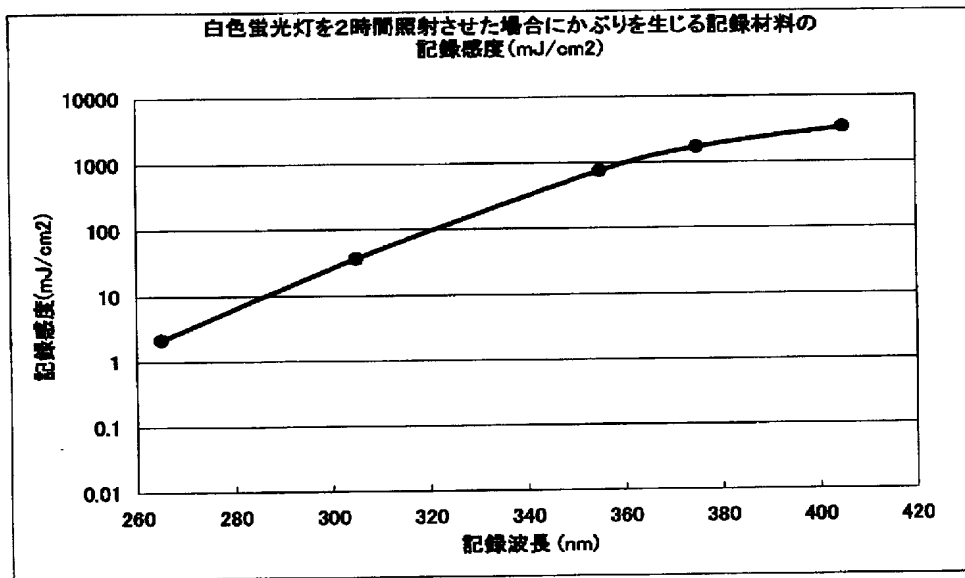
【図 6】DMD 空間光変調素子を用いた露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った副走査

方向の断面図である。

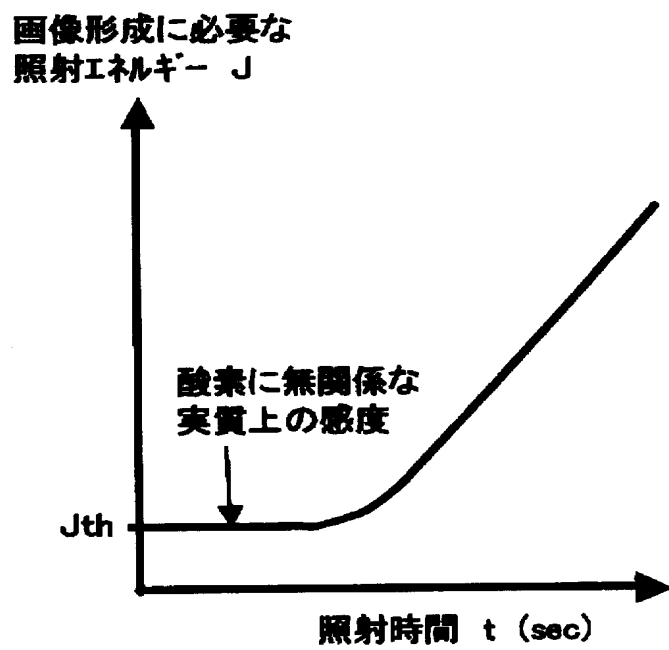
【符号の説明】

【 0 2 1 7 】

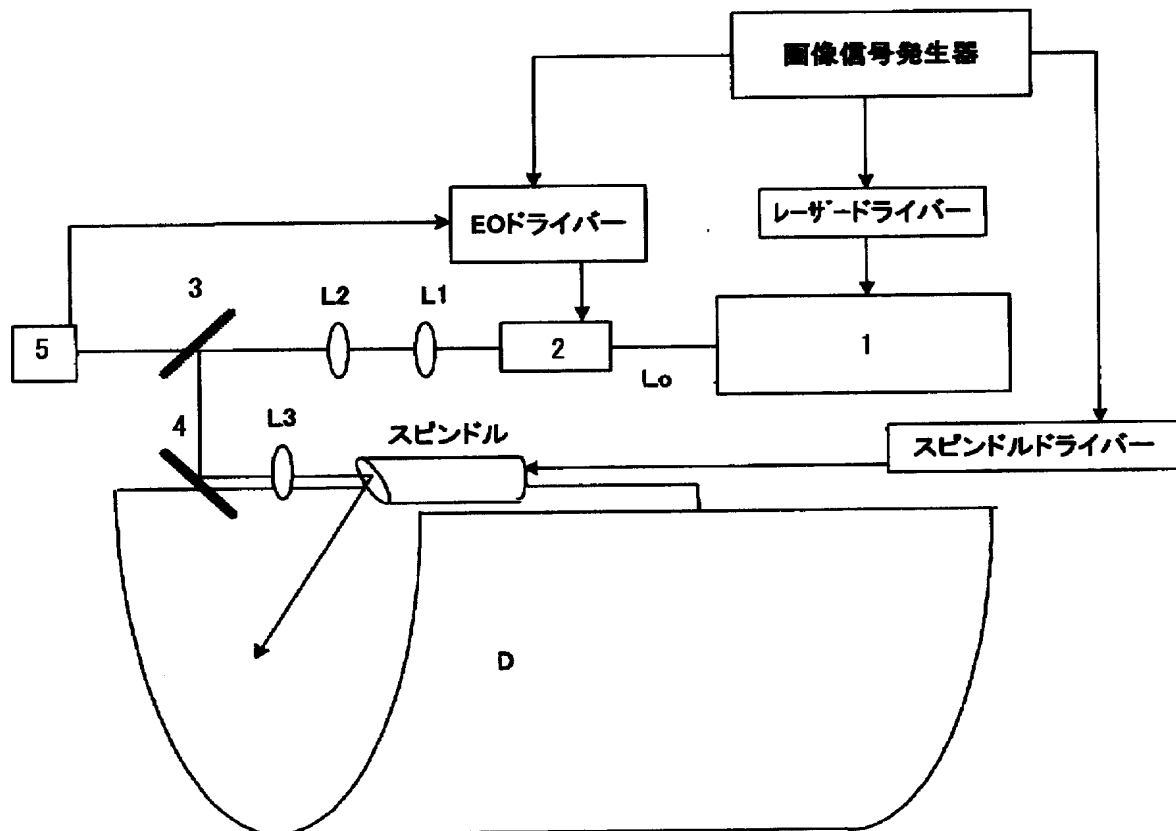
- 1 UVレーザー
- 2 電気光学変調素子
- 3 ハーフミラー
- 4 ミラー
- 5 光検出器
- D ドラム
- L o ビーム
- L 1 , L 2 , L 3 レンズ
- 1 0 画像記録装置
- 1 2 露光ヘッド
- 1 4 ドラム
- 1 6 ブロードエリアレイレーザーダイオード
- 1 8 シリンドリカルレンズ
- 2 0 コリメートレンズ
- 2 2 , 2 6  $\lambda/2$ 板
- 2 4 強誘電性液晶シャッターアレイ
- 2 8 検光子
- 3 0 , 3 2 レンズ
- 4 0 コントローラー
- 5 0 DMD (空間光変調素子)
- 5 6 露光面
- 6 6 ファイバアレイ光学系
- 6 7 レンズ系
- 7 2 レンズ系
- 7 4 レンズ系
- 7 6 マイクロレンズアレイ
- 7 8 アパーチャー
- 8 0 レンズ系
- 8 2 レンズ系



【図 3】

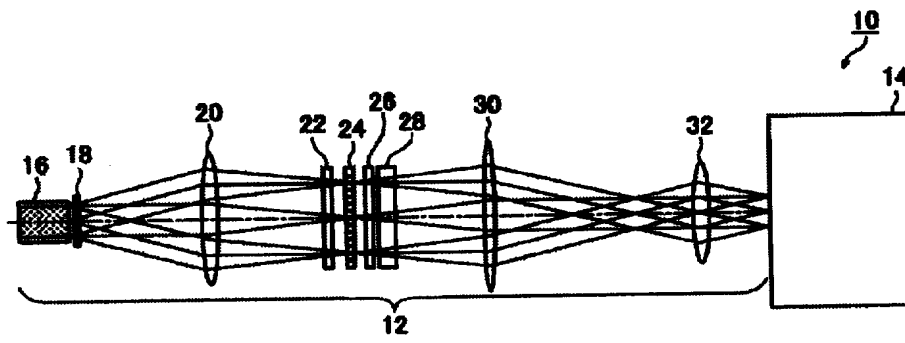


【図 4】

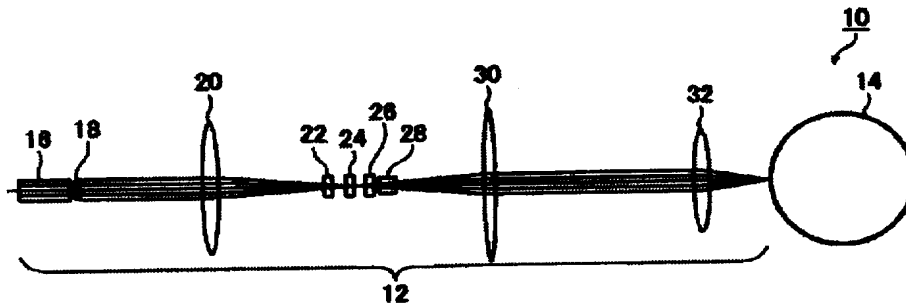


【図 5】

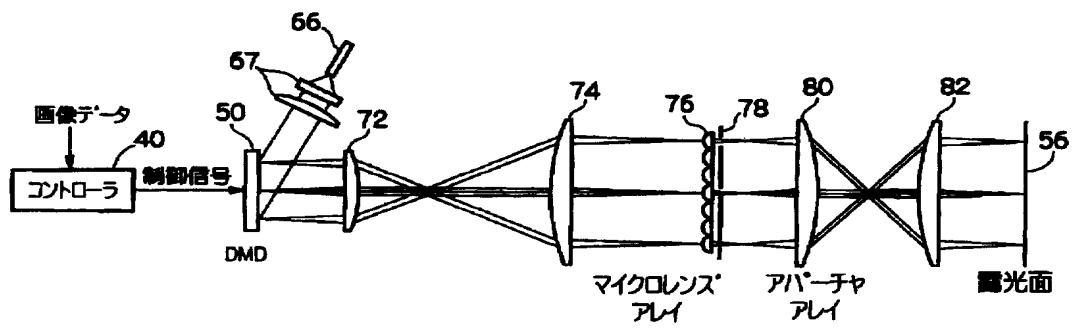
(a)



(b)



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性を有する高画質が得られる画像記録方法および平版印刷方法を提供する。

【解決手段】 マイクロポアが封孔された陽極酸化皮膜を表面とする支持体上に、（A）重合開始剤および（B）重合性化合物を含有し、波長250nm～420nmの範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を、250nm～420nmの範囲に発振波長を有するレーザー光を用いて、1画素描画時間が1ミリ秒以下で画像様に露光する平版印刷版の画像記録方法およびこの方法を用いた平版印刷方法。

【選択図】 なし



## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 0 1

19900814

新規登録

5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社